I. Ueber Erdölbildung.

II. Verhalten der Grenzkohlenwasserstoffe gegen Schwefelsäure.

Von

Dr. Theodor Lehmann.

I. Ueber Erdölbildung.
II. Verhalten der Grenzkohlenwasserstoffe gegen Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Theodor Lehmann

aus Zweibrücken.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1897

ACAD.
LUCBLJAN.
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Professor Dr. C. Engler ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer sowie seinem Assistenten Herrn Dr. Camps für das meinen Studien in reichstem Masse geschenkte Interesse sowie für die vielseitige Anregung und freundliche Unterstützung während der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Ueber Erdölbildung.

I.

Die Theorieen über die Entstehung des Petroleums.

Obgleich das Erdöl bereits den Völkern des Altertums bekannt war und von ihnen zu mancherlei Zwecken verwendet wurde [1], hat erst am Ende der fünfziger Jahre unseres Jahrhunderts die Industrie sich dieses in der Erde fertig gebildeten, oft in enormen Massen angehäuften Materiales bemächtigt; seit jener Zeit ist infolge von in grösstem Massstabe ausgeführten systematischen Schürfungen und Bohrungen und dank der damit schritthaltenden Vervollkommnung der verwendeten Maschinen die Produktion von Erdöl ins Ungeheure gestiegen, wodurch allein die Möglichkeit sich ergab, dass es den weitesten Kreisen zugänglich wurde.

Bei der weitgehenden Verwendung, welche das

[1] Vgl. Höfer, Das Erdöl, 1888.

Erdöl überall, hauptsächlich als Leuchtmaterial, gefunden hat, war es natürlich, dass sich auch die Wissenschaft alsbald diesem interessanten Naturprodukt zuwandte und Näheres über seine Zusammensetzung und seine Entstehungsweise zu erfahren suchte. Und dieses Interesse, welches die Gelehrten bereits von Anfang an daran nahmen, ist im Laufe der Jahre nicht geringer geworden, im Gegenteil, es hat sich vermehrt mit jeder neuen Entdeckung, welche zur richtigen Erkenntnis der Natur des Erdöls und seiner Entstehungsweise in der Erde beizutragen geeignet war. Man ist sich denn auch bald klar geworden, dass alle Erdöle, wo immer sie gefunden werden, Gemische von zahlreichen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen sind, und dass das Vorwiegen der einen oder der anderen Klasse derartiger Verbindungen bestimmend ist für den Charakter der einzelnen Oele verschiedener Provenienz und für die Verwendung, für welche sie sich am besten eignen.

Was aber die Frage nach der Entstehung des Erdöls anbetrifft, so sind die Gelehrten sich darüber nicht einig geworden, obgleich es an scharfsinnigen Auslegungen und Erklärungen von seiten der Geologen und Chemiker nicht gemangelt hat. Und zwar ist der Grund der Schwierigkeiten, welche sich einer einwandfreien Erklärung seiner Entstehungsweise entgegenstellten, wohl darin zu suchen, dass die Oele verschiedener Herkunft in ihrer komplizierten Zusammensetzung oft weit variieren, ferner, dass sie sich in den meisten Fällen nicht auf primärer Lagerstätte finden, dass Neubildungen in der Gegenwart,

welche auf früher sich abspielende Prozesse ein Licht werfen könnten, mit Sicherheit noch nicht beobachtet wurden, wie überhaupt die geologischen Beobachtungen in dieser Richtung noch vielfach lückenhaft und ungenügend sind.

Allein an Hypothesen, welche die Frage nach der Art und Weise der Entstehung des Erdöls zu beantworten suchen, hat es, wie bereits erwähnt, wahrlich nicht gefehlt. Viele derselben, die schon aus allgemeinen Gründen als unwahrscheinlich angesehen werden müssen, konnten sich eine weitere Geltung überhaupt nicht verschaffen ; andere wieder, die seiner Zeit, als wohlbegründet, sich grossen Ansehens erfreuten, mussten im Laufe der Zeit gegenüber den Ergebnissen neuerer Forschungen weichen. Wenn auch diese auf bahnbrechenden Untersuchungen begründeten Theorieen vielleicht nicht völlig einwandfrei alles, was mit der Bildung des Erdöls zusammenhängt, zu erklären imstande sind, so haben sie doch die grösste Berechtigung erlangt, da sie sowohl auf zeitgemässe geologische Untersuchungen und Betrachtungen als auch auf im Grossen angestellte chemische Versuche gestützt sind.

Ehe ich aber zur Besprechung und Begründung der in der Jetztzeit von der grossen Mehrzahl der Gelehrten angenommenen Theorie übergehe, will ich in Kürze über die wichtigsten, bisher aufgestellten Hypothesen berichten, soweit dieselben überhaupt wissenschaftliche Begründung besitzen.

Man kann dieselben nach dem Vorgehen Walter's einteilen :

I. In solche, welche die Bildung des Erdöls als das Resultat eines Aufbaues aus verhältnismässig einfachen anorganischen Substanzen ansehen,

II. in solche, welche als das Ausgangsmaterial organische Stoffe betrachten, in dem Sinne, dass dieselben, seien sie vegetabilischen oder animalischen Ursprunges, durch eingetretene Zersetzung einem Abbau unterlagen.

Endlich giebt es, allerdings vereinzelt, Gelehrte, welche sowohl anorganische als auch organische Stoffe als Muttersubstanzen annehmen.

Ein Vertreter dieser letzteren Richtung ist z. B. Moissan [1], welcher in der neuesten Zeit auf Grund seiner Untersuchungen über die Metallcarbide und ihre Zersetzung durch Wasser die Ansicht ausspricht, dass die Entstehung des Erdöls, je nach den herrschenden geologischen Verhältnissen, drei verschiedenen Ursachen zuzuschreiben sei :

1. Der Zersetzung organischer Substanz durch Druck und Wärme,

2. der rein anorganischen Wirkung des Wassers auf Metallcarbide,

3. vulkanischen Vorgängen.

Dass das Erdöl aus anorganischen Stoffen sich gebildet habe, wird heute wohl nur noch von wenigen Gelehrten angenommen. Denn gegen die Hypothese von Berthelot [2], dass es durch Einwirkung von Kohlensäure auf im Inneren der Erde befindliche

[1] Compt. rend. **122**, 1462.

[2] Compt. rend. **82**, 949 ; Ann. chim. phys. IX, 482.

Alkalimetalle entstanden sei, ferner von Byasson [1], welcher eine Reaktion zwischen Meerwasser, Kalk, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff einerseits und geschmolzenem Eisen andererseits annimmt, oder von Sokoloff [2], der die Entstehung des Petroleums in den Weltraum verlegt, wo sich aus elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedene Kohlenwasserstoffe gebildet hätten, die von der noch zähflüssigen Erde absorbiert wurden, endlich gegen die von Mendelejeff [3] aufgestellte Theorie der Einwirkung von Wasser auf im Innern der Erde befindliche Kohlenstoffmetalle — sprechen so viele allgemeine und wissenschaftliche Gründe, dass heutzutage die anorganischen Theorieen nur noch wenige Anhänger zählen, während von der grossen Mehrzahl der Gelehrten die Hypothese der Bildung des Erdöls aus organischen Stoffen angenommen worden ist.

Allerdings gab es auch hier sofort eine Spaltung der Meinungen, indem die Einen Pflanzen, die Anderen Tierreste als das Ausgangsmaterial ansahen.

Was die erstere Annahme betrifft, so wurden von ihren Anhängern die verschiedensten, dem Pflanzenreiche entstammenden Stoffe als Ursache der Erdölbildung herbeigezogen:

Nach Bischoff [4] und Daubrée waren es angeschwemmte Holzmassen, nach Hunt [5] hauptsächlich

[1] Compt. rend. **73,** 609; Wagner, chem. Tech. S. 985.
[2] Chem. Ztg. **1892,** 843; Berg und Hütt. Ztg. **1887,** 78.
[3] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. X, 229; Jahresb. **1878,** 1196.
[4] Lehrbuch d. chem. und phys. Geol. S. 1755.
[5] Amer. chem. **1871,** 2, 27; J. d. Chem. 1871.

Meeresalgen, die, von Schutt und Schlamm überdeckt, einer Zersetzung unterlagen: während weiter Binney [1] die Entstehung des Erdöls von Torflagern, Walter von Braunkohlenlagern, Hochstetter [1] endlich von Steinkohlenflötzen herleiten, welche einen Destillationsprozess durchmachten, glaubt Reichenbach [2], dass das Erdöl in den Steinkohlen fertig gebildet war und erst nachträglich infolge der Einwirkung der Erdwärme daraus entwich.

Neben den bisher erwähnten Gelehrten giebt es aber andere, wie Orton [3], Krämer, Strippelmann, welche, je nach den herrschenden Bedingungen, pflanzlichen und tierischen Ursprung annehmen, indem sie glauben, dass die abgestorbenen Reste von Pflanzen und Tieren, im Schlamm der Gewässer eingebettet, bei gewöhnlicher Temperatur eine allmähliche chemische Zersetzung erlitten.

Interessant ist, wie nach Strippelmann [4] die auf diese Weise entstandenen Erdöle schon äusserlich erkennen lassen, welchem Material sie entstammen; nämlich animalisches Petroleum soll sich durch ein grösseres spezifisches Gewicht, dunkelbraune Farbe, nicht gerade unangenehmen Geruch auszeichnen, während vegetabilisches Petroleum spezifisch leichter und stickstofffrei sei, grünliche Farbe und sehr unangenehmen Geruch besitze.

[1] J. d. K. K. geol. R. **1865**, 15, 206.
[2] J. pr. Chem. **4**, 1; **8**, 305.
Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 766.
[3] Preliminary report on petroleum a. inflammable gas.
[4] Rapp. géol. sur un gis. de petr. Bruxelles 1872.

Wenn auch die im Vorhergehenden wiedergegebenen Anschauungen einiges für sich haben, indem es ja erwiesen ist, dass bei der trockenen Destillation vegetabilischer Stoffe Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe entstehen, so ist dennoch kaum anzunehmen, dass eine Umwandlung von Pflanzensubstanz in einem so grossen Massstabe stattgefunden hat, dass so gewaltige Erdölmassen entstehen konnten, wie sie sich häufig finden.

Denn ein Zusammenhang zwischen Steinkohlenflötzen und Petroleumlagern besteht nach den Untersuchungen von Höfer[1] nicht, im Gegenteil fehlt häufig, wie dies Wrigley[2] z. B. in Pennsylvania gefunden hat, das Erdöl im Carbon fast vollständig.

Ausserdem aber erscheint es nach den chemischen Betrachtungen von Engler völlig ausgeschlossen, dass pflanzliche Substanz durch Destillation Kohlenwasserstoffe ergeben könne ohne gleichzeitige Abscheidung von Kohle: Die Cellulose enthält ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff und zwar in demselben Verhältnis, wie es zur Wasserbildung notwendig ist. In der That wird bei langsamer Zersetzung von Pflanzen die grösste Menge des Sauerstoffes mit dem entsprechenden Wasserstoff als Wasser abgespalten; das Endprodukt ist Steinkohle; bei rascher destruktiver Destillation entsteht neben Coks ein Gemenge von hauptsächlich wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen und Phenolen, ein Pro-

[1] Bolley Technol.: Das Erdöl I, S. 108.
[2] Spec. rep. on the petr. of Penn. 1875.

dukt, das dem Petroleum durchaus unähnlich ist. Da nun in petroleumhaltigen Schichten oder im Petroleum selbst kaum je derartige kohlige Rückstände aufgefunden worden sind, so ist nicht anzunehmen, dass für die Bildung des Erdöls im Grossen Pflanzen ernstlich in Betracht kommen; vielmehr erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es tierischen Ursprunges ist.

Diese letztere Ansicht wurde zum ersten Male klar ausgesprochen von Leopold von Buch, und seither haben sich zu ihr die meisten Gelehrten bekannt, unter welchen, neben den schon erwähnten H. Höfer und C. Engler, als die hervorragendsten zu nennen sind: Wrigley, Olszewski, Berthels, Müller, Piedbœuf, Zinke, Zaloziecki und Ochsenius.

Nach Berthels [1] u. a. waren es, wenigstens in Nordamerika, hauptsächlich Mollusken und Fische — deren Ueberreste die Kalksteinschichten des dortigen oberen Silur und unteren Devon bis zu vielen Hundert Metern Mächtigkeit erfüllen — welche das Material für jene kolossalen Oelmengen geliefert haben, indem durch die Kohlensäure des Wassers die Schalen der Tiere gelöst wurden und nur die Weichteile übrig blieben, die auf den Meeresboden hinabsanken, allmählich von Schlamm [2] überdeckt wurden und eine langsame Zersetzung erlitten. Als Endprodukt dieser Zersetzung entstand das Petro-

[1] Wagner, J. **1875**, 1059.
[2] Vgl. Kerl-Stohmann, 1878.

leum, welches von den benachbarten Schichten aufgesogen wurde, bezw. sich in submarinen Hohlräumen ansammelte.

Piedbœuf [1] nimmt ausser den Resten abgestorbener Tiere hauptsächlich die tierischen Excremente als Ursache der Erdölbildung an, die, auf dem Meeresboden abgelagert, durch Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösungen sowie durch Thonschichten vor rascher Zersetzung geschützt wurden, wobei im Laufe der Zeit, unter Mitwirkung einer hohen Temperatur und eines hohen Druckes, Petroleumbildung erfolgte.

Bis vor nicht allzulanger Zeit, selbst nachdem Höfer, wie bereits erwähnt wurde, sowohl die Steinkohlentheorie Hochstetter's und anderer, als auch die dualistische Hypothese Orton's mit geologischen Gründen widerlegt hatte, standen der allgemeinen Annahme der animalischen Hypothese immer noch mehrere ernste Bedenken im Wege. Vor allem machte man gegen sie das Fehlen des Stickstoffs geltend, und zweitens war eine Erklärung des chemischen Vorgangs bei der Umwandlung tierischer Substanz in Erdöl noch nicht gegeben.

Was den ersteren Einwurf anbelangt, so wurde derselbe von Engler [2] nach zwei Richtungen hin völlig beseitigt : Einerseits wies er, auf Grund seiner eigenen Untersuchungen der Pechelbronner Erdölgase nach, dass der Stickstoff durchaus nicht fehle,

[1] Z. d. geol. Ges., **1892,** 84, 98.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21,** 1816.

sondern in den meisten Oelen in Form von Pyridin-, Pyrrol- oder anderen Aminbasen, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, vorhanden ist. Seine Ergebnisse wurden bestätigt durch die nachfolgenden Untersuchungen, welche Markownikoff [1], St. Claire Deville [2], Zaloziecki [3], Krämer [4] und Peckham mit russischem, galizischem, elsässischem und amerikanischem Oel vornahmen.

Andererseits aber hat Engler den relativen Mangel an Stickstoff zur Genüge erklärt, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Er ging von Versuchen aus, durch trockene Destillation tierische Substanz und zwar der marinen Fauna angehörende Muscheln und Fische zu zersetzen, wobei zur Verhütung der Abscheidung von Kohle ein starker Ueberdruck angewendet wurde: Das Resultat war ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welches dem natürlichen, rohen Erdöl zwar äusserlich ähnlich war, aber sich von ihm durch seinen ungemein hohen Gehalt an Stickstoff (bis 9 %) unterschied.

Es war offenbar, dass der letztere den in der Muskelfaser der Tiere enthaltenen Eiweissstoffen entstammte, während die Kohlenwasserstoffe ihre Bildung der Fettsubstanz verdankten.

Nun ist bekannt, dass die stickstoffhaltigen Teile des tierischen Körpers verhältnismässig leicht der

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16,** 1874.
[2] Compt. rend. **66,** 442; **68,** 485; **69,** 1007.
[3] Monatshefte f. Chemie **1892,** 498.
[4] Ver. z. Bef. d. Gew. Fl. **1885,** 291.

Fäulnis und Zersetzung unterliegen, während das Fett, besonders bei Luftabschluss, ungemein beständig ist. So war es nur ein Schritt weiter zu dem Schluss, den Engler aus seinen Versuchen zog :

Während bei diesen, infolge der Einwirkung von Hitze und Ueberdruck, die Zersetzung der gesamten Tiersubstanz auf einmal vor sich ging und das Resultat ein stark stickstoffhaltiges Erdöl war, sind in der Natur bei der Zersetzung der abgestorbenen und an besonders begünstigten Stellen angehäuften Tierleiber zwei Phasen zu unterscheiden : Zuerst unterlagen die stickstoffreichen Eiweissstoffe der Fäulnis, wobei der grösste Teil des Stickstoffes als Ammoniak entwich oder in andere leicht flüchtige oder lösliche Verbindungen übergeführt wurde ; das Fett dagegen blieb allein übrig und bildete im Laufe der Zeit durch die Einwirkung von Wärme und Druck Erdöl, das die Sedimentgesteine erfüllte und mit ihnen vielfach auf seine jetzige sekundäre Lagerstätte wanderte.

Diese Annahme wird bestätigt durch die Versuche von Chevreul [1], Wetherill [2] und Gregory [3], welche feststellten, dass von in Fäulnis übergegangener tierischer Substanz die stickstoffhaltigen Teile sehr bald fast vollständig verschwunden waren und nur das Fett und hauptsächlich freie Fettsäuren (Margarin- und Oelsäure) übrig blieben.

[1] Ann. de Chimie XCV, 25.
[2] Jahr.-Ber. f. Chem. **1885**, 517.
[3] Ann. d. Chem. u. Ph. **61**, 362.

Beobachten sie doch in dem nach der Verwesung von Leichen häufig zurückbleibenden « Leichenwachs » bezw. in fossilen Knochen von Tieren fast ausschliesslich freie Fettsäuren, während von stickstoffhaltiger Substanz keine Spur mehr vorhanden war.

In Anbetracht dieser Gründe hat der Einwand, der wegen der Abwesenheit des Stickstoffs gemacht wurde — ein Einwand, der übrigens die Theorie der Entstehung des Erdöls aus Pflanzen in gleicher Weise treffen müsste, da diese ja bekanntlich häufig Stickstoffbasen enthalten — seine Bedeutung verloren.

Dass, wie oben erwähnt, in neuerer Zeit Stickstoff im Petroleum aufgefunden worden ist, bleibt aber ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme Engler's ; denn es ist leicht einzusehen, dass kleine Reste stickstoffhaltiger Substanz in dem gebildeten Erdöl zurückbleiben können.

Die Frage, ob in der Natur das nach der Eiweissfäulnis übriggebliebene Fett der Tiere allein zur Bildung des Petroleums verwendet worden sei, wurde sodann von Engler noch weiter verfolgt : Seine zu ihrer Lösung angestellten Versuche ergaben das Resultat, dass sowohl reines synthetisch dargestelltes Triolein, Tristearin oder freie Fettsäuren, wie Oelsäure und Stearinsäure, als auch natürliches Tierfett, z. B. Fischthran, unter den geeigneten Bedingungen, wozu hoher Ueberdruck und hohe Temperatur gehören, fast quantitativ in ein flüssiges, leicht siedendes und dem Erdöl sehr nahe stehendes Kohlenwasserstoffgemisch umgewandelt werden können, ohne dass ein bemerkenswerter Rückstand hinterbleibt.

Es war zwar schon früher von Chevreul [1], Heinz [2], Gottlieb [3], Berthelot [4] u. a. die Beobachtung gemacht worden, dass Stearinsäure, Oelsäure und Olein bei der trockenen Destillation oder bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf [5] Zersetzungsprodukte liefern, welche neben Wasser, Kohlensäure, Ketonen und niederen Fettsäuren auch gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Olefinreihe enthalten. Bei allen diesen älteren Versuchen war die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen nur gering, da die Zersetzung wesentlich in anderer Weise verlaufen war; dagegen hinterblieben grosse Mengen von Coks und pechartigen Rückständen.

Bei den Versuchen Engler's hingegen wurden grosse Mengen von tierischem Fett destilliert und lieferten in fast quantitativer Ausbeute, ohne wesentlichen Rückstand, ein Produkt, das der Hauptsache nach alle Eigenschaften des Petroleums besitzt.

Diese seither rühmlichst bekannt gewordene « Druckdestillation [6] » wurde mit Fischthran in dem von Herrn Dr. Krey patentierten Apparate, welcher die Destillation unter einem Druck bis zu zehn Atmosphären gestattet, ausgeführt:

In diesem Apparate wurden 492 kg nordameri-

[1] Rech. s. les corps gras d'orig. anim., Paris 1823.
[2] Pogg. Ann. **94,** 287.
[3] Ann. d. Chem. u. Ph. **57,** 33.
[4] Compt. rend. **89,** 336.
[5] Ibid. **80,** 1568; **89,** 331.
[6] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21,** 1816. Dingl. pol. J. **271,** 515.

kanischen Thranes (spez. Gewicht 0,930) vom Menhadenfisch (clupea tyrannus) der Destillation unterworfen.

Unter einem Anfangsdrucke von zehn Atmosphären, der im Verlaufe der Destillation auf vier Atmosphären sank, und einer Temperatur von anfangs 320°, später etwa 400° ging neben brennbaren Gasen ein Destillat über, das sich in eine untere wässrige und obere ölige Schicht schied. Die unveränderten Teile des Destillates wurden ein zweites Mal der Destillation unterworfen, und es wurden im Ganzen 299 kg Destillat erhalten, das bei 34° zu sieden begann.

In diesem Destillate haben seiner Zeit Engler und Seidner eine grössere Anzahl von Kohlenwasserstoffen der Grenzreihe nachgewiesen.

Dass darin auch andere, in fast allen natürlichen Erdölen in grösserer oder geringerer Menge aufgefundene Körper enthalten sind, dies nachzuweisen ist der Zweck dieser Arbeit und soll im zweiten Teile meiner Abhandlung gezeigt werden.

Jedenfalls ist durch Engler auf das Bestimmteste experimentell erwiesen, dass es möglich ist, Fette und Fettsäuren in ein dem Petroleum sehr ähnliches Produkt zu verwandeln, ohne dass ein bemerkenswerter kohliger Rückstand bleibt.

Dies erscheint ohne weiteres verständlich, wenn man die Zusammensetzung des tierischen Fettes in Betracht zieht: Dieselbe zeigt, wenn man den Sauerstoff, mit der notwendigen Menge Wasserstoff zu Wasser verbunden, abzieht, einen Gehalt von rund 87 % Kohlenstoff und 13 % Wasserstoff, eine Zu-

sammensetzung, welche derjenigen der rohen Erdöle sehr nahe kommt.

Auf welche Weise die Umwandlung der Fette in Kohlenwasserstoffe in der Natur vor sich ging, ob zuerst eine Spaltung eintrat, oder ob sie direkt zersetzt wurden, ist noch nicht sicher erwiesen.

Auf Grund der bereits erwähnten Thatsache, dass Leichenwachs und fossile Fettreste fast ausschliesslich aus freien Fettsäuren bestehen, und der Beobachtung Jünnemann's [1], der zufolge tierisches Fett, längere Zeit der Einwirkung fliessenden Wassers ausgesetzt, vollständig in freie Fettsäuren umgewandelt wurde, ist es aber als wahrscheinlich anzusehen, dass zuerst jene Spaltung in Säure und Glycerin eintrat.

Bei der nachfolgenden Zersetzung der gebildeten Fettsäuren sind wohl mancherlei Bedingungen bestimmend gewesen.

Engler nimmt an, dass ähnlich wie bei der « Druckdestillation » Wärme und Druck in wechselnden Verhältnissen daran teilnahmen, wobei der letztere eine ungleich wichtigere Rolle gespielt habe als die erstere, in vielen Fällen dieselbe sogar vollständig ersetzt haben mag.

Die dazu notwendigen Drucke lassen sich unschwer erklären durch die Annahme einer fortdauernden Ueberlagerung der fetthaltigen Schichten durch Sedimente, die zugleich für Luftabschluss sorgten. Und dies giebt auch gleichzeitig eine Er-

[1] Bayr. K. u. Gew. Bl. **1866**, 724.

klärung für die zur Umwandlung in vielen Fällen notwendige Temperaturerhöhung, indem die mit den angehäuften Tierleichen angefüllten Schichten, durch jüngere Sedimente überdeckt, allmählich in Zonen gelangen mussten, die so weit von der Erdoberfläche entfernt sind, dass dort nach heutigen Anschauungen eine Temperatur angenommen werden muss, welche hoch genug ist, um eine Zersetzung herbeizuführen. Uebrigens braucht man durchaus nicht an übermässig grosse Drucke zu denken ; denn es ist leicht einzusehen, dass an die Stelle während kurzer Zeit wirkender, hoher Drucke und Temperaturen ebensogut gelindere Einwirkungen, die aber während grosser Zeiträume thätig sind, treten können.

Was nun die Umwandlung der Fette selbst betrifft, so vermutet Zaloziecki [1], dass sie etwa infolge von Spaltpilzgährung, die durch Salzwasser und übergelagerte Schlammmassen sich verzögerte, in Säure und Glycerin zerlegt wurden, dass das Glycerin durch circulierendes Wasser weggeführt wurde, während die Fettsäure zurückblieb und erst später, unter Abspaltung von Kohlensäure, oder von Wasser und Kohlenoxyd, zerfiel, wobei gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, etwa nach den Gleichungen :

$$C_nH_{2n+1}.COOH = C_nH_{2n+2} + CO_2 ;$$
$$C_nH_{2n+1}.COOH = C_nH_{2n} + H_2O + CO ;$$
$$C_nH_{2n-1}.COOH = C_nH_{2n} + CO_2 ;$$
$$C_nH_{2n-1}.COOH = C_nH_{2n-2} + H_2O + CO.$$

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 2234.

Die Acetylene polymerisierten sich teilweise zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, während die Naphtene ihre Entstehung der condensierenden Einwirkung von Sulfaten und Carbonaten auf die Olefine verdanken.

Als die Faktoren, denen bei diesen Umwandlungen die grösste Bedeutung beizumessen ist, betrachtet Zaloziecki [1]: Hohen Druck, erzeugt durch die allmählich anwachsenden Schichten, höhere Temperatur, Luftabschluss und unermessliche Zeitwirkung.

Ochsenius [2] dagegen bestreitet dies und nimmt im Gegenteil an, dass zur Bitumenbildung weder starker Druck darüber lastender Schichten noch hohe Temperatur, wie Engler sie bei seinen Versuchen angewendet habe, unumgänglich notwendig seien.

Dass tierische Cadaver, unter einfacher Schlammbedeckung, petroleumartige Verbindungen liefern, ist nach ihm nicht anzunehmen, da es viele Muschelbänke gäbe, die zwar buchstäblich voller Fossile seien, gleichwohl aber kein Bitumen enthielten.

Vielmehr hätten einzig und allein die concentrierten Mutterlaugen, welche, von benachbarten Steinsalzlagern herrührend, auf die unter einer Schlammdecke angehäuften Fettreste einwirkten, die Zersetzung derselben in Kohlenwasserstoffe, bezw. die sekundäre [3] Umwandlung der zuerst gebildeten Produkte in Erdöl, bewirkt.

[1] Chem.-Ztg. **1891**, 1203.
[2] Deutsch. geol. Ges. **33**, 510. Chem.-Ztg. **1891**, 935, 1735, 1866.
[3] Chem.-Ztg. **1896**, 383.

Die Verschiedenheit der Erdölsorten der verschiedenen Länder ist nach Ochsenius auf die Unterschiede in den Gesteinen des Untergrundes und den Einhüllungen zurückzuführen.

Weitere Beweise für die Richtigkeit seiner Annahme sieht er in der Erscheinung, dass Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid [1] und Bromwasserstoff eine Umwandlung erleiden, dass eben diese Substanzen in den Begleitwässern der Erdöle nachgewiesen worden sind, ferner, dass unter gewissen Bedingungen, wie dies durch die Versuche von W. Spring [2] erwiesen wurde, Wärme durch Einwirkung von Salzen ersetzt werden kann, dass endlich Steinsalzlager in allen Formationen der Erde [3] gefunden werden und nicht, wie Zaloziecki annimmt, jünger als Petroleumlager sind, und dass für die meisten Oelvorkommen die Nachbarschaft von Steinsalzflötzen nachgewiesen worden ist.

Wie dem auch sein mag, jedenfalls ist bis jetzt bei allen zu diesem Zwecke angestellten Versuchen ein direkter Einfluss von Mutterlaugensalzen, ebensowenig wie von Bakterienthätigkeit, auf die Ueberführung von Fettstoffen in Kohlenwasserstoffe beobachtet worden.

Gestützt auf die bei seinen Versuchen gemachten Beobachtungen nimmt Engler an, dass bei der Umwandlung der Fettsäuren in Erdöl hauptsächlich

[1] Chem. Centralblatt **1881**, 12, 1353.
[2] Chem.-Ztg. **1892**, 961.
[3] Vgl. Neumayr, Erdgesch.

Wasser und Kohlensäure, in geringer Menge auch Kohlenoxyd, abgespalten wurde, nach den Gleichungen :

$$C_nH_{2n+1} . COOH = C_nH_{2n+2} + CO_2,$$
$$C_nH_{2n+1} . COOH = C_nH_{2n-4} + 2\,H_2O,$$

wobei dann noch sekundäre Dissociationen der entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingetreten sein mögen.

Was die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe anbetrifft, deren Vorhandensein, wenn auch nur in geringen Mengen [1], in den meisten Erdölen mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, so hat Veith [2] versucht, sie von dem aus Glycerin entstandenen Acrolein herzuleiten. Dies und Zaloziecki's Annahme der Polymerisation, bezw. Condensation von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe mag teilweise für die bei höherer Temperatur entstandenen Erdöle gelten, nach Engler [3] aber können derartige Prozesse für solche Oele, deren Bildung niedrige Temperatur voraussetzt, kaum in Betracht kommen.

Eher ist anzunehmen, worauf auch die Arbeiten von Semmler [4] hinzuweisen scheinen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Erdöls Condensationsprodukte von intermediär gebildeten Aldehyden sind, oder aber, dass sie aus den in geringer Menge im Fett zurückgebliebenen Eiweissstoffen entstanden

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 2234,
[2] Chem.-Ztg. **1891**, 477.
[3] Chem. Ind. **1895**, 1 u. 2.
[4] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21**, 682.

sind, bei deren Fäulnis fast immer Phenylessigsäure auftritt, welche sich nach Engler [1] und Löw bei der Destillation unter Druck in Toluol und Kohlendioxyd spalten lässt — eine Reaktion, die also recht wohl, wenigstens teilweise, die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu erklären vermag.

Von hohem Interesse für die Lösung der Frage nach der Entstehung des Erdöls scheinen die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse der Arbeiten von Heusler [2] zu sein.

Versuche über die Einwirkung von Metallchloriden auf schwefelhaltige Oele führten ihn zu der Entdeckung, dass wasserfreies Aluminiumchlorid und zwar nur dieses, aus thiophenhaltigen Gemischen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen die letzteren sowohl als auch die Schwefelverbindungen fast quantitativ entfernt, indem es unter Schwefelwasserstoffabspaltung eine Condensation der Olefine zu hochsiedenden Schmierölen herbeiführt, die leicht von den unangegriffenen Oelen getrennt werden können.

Mit ganz dem gleichen Erfolg wandte er dieses Verfahren auf die niedrig siedenden Teile sowohl von Schiefer- und Braunkohlenteerölen als auch des Engler'schen Druckdestillates an: Die Olefine verschwanden, und an ihrer Stelle hatten sich Schmieröle gebildet, deren Zusammensetzung in den drei Fällen fast die gleiche war; der Rest bestand aus gesättigten Kohlenwasserstoffen.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 1137.
[2] Zeitschrift für angew. Chem. **1896**, 288, 318.

Da nun das Druckdestillat in seiner ursprünglichen Form den Schieferteerölen nahe steht, sich z. B. wie diese durch seinen hohen Gehalt ($^1/_3$) an ungesättigten Kohlenwasserstoffen von den natürlichen Erdölen unterscheidet; da es ferner durch Aluminiumchlorid in Produkte verwandelt werden kann, die wesentliche Bestandteile des Petroleums bilden, so zieht Heusler den Schluss, dass die Umwandlung von Fett in der Natur in zwei Stadien verlief: Das erste entspricht der von Engler ohne Beihülfe von Salzen ausgeführten Druckdestillation und das Resultat war ein den Schieferteerölen ähnliches Produkt. Dieses Produkt wurde alsdann, wie es bereits früher von Engler[1] als möglich hingestellt wurde, durch einen wohl sehr langsam verlaufenden Prozess, analog der oben beschriebenen Einwirkung von Aluminiumchlorid, in Erdöl umgewandelt, wobei aber die Olefine nicht vollständig entfernt wurden.

Welches Reagenz in der Natur zu dieser sekundären Umwandlung verwendet worden ist, ob, wie Ochsenius[2] annimmt, den Mutterlaugensalzen, resp. dem in diesen enthaltenen Aluminiumchlorid diese Wirkung zuzuschreiben ist, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Was die Entstehung der Naphtene in verschiedenen Erdölen betrifft, so glaubt Heusler auf Grund ihres Vorhandenseins in den von ihm untersuchten

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 2505.
[2] Chem.-Ztg. **1896**, S. 383.

Braunkohlen- und Schieferteerölen, dass sie als Produkte der trockenen Destillation bituminöser Substanzen anzusehen sind.

Es erübrigt nun noch, die Umstände zu erörtern, welche so gewaltige Anhäufungen von Tierleichen, wie sie zur Bildung unserer mächtigen Erdöllager angenommen werden müssen, ermöglicht haben können.

Auf Grund der geologischen Untersuchungen Höfer's[1] ist mit Sicherheit anzunehmen, dass hierbei nur Reste von Meerestieren in Betracht kommen. Denn überall, wo Petroleum auf primärer Lagerstätte gefunden wird, ist es begleitet von Ueberresten marinen Tierlebens; ferner spricht dafür sein häufiges Vorkommen in Nummulitenkalken, in den Hohlräumen der Orthoceratiten im Trentonkalk des canadischen Silurs, in den Liasschiefern z. B. von Rothmalsch in Baden, in den Posidonienschiefern von Reutlingen, den Fischschiefern in Tirol, den Korallenbänken des roten Meeres u. s. w. Auch die Thatsache, dass in allen bekannten Fällen zugleich mit dem Erdöl Salzwasser auftritt, das gewöhnlich Meeressalze enthält, weist auf die marine Herkunft des Erdöles hin.

Dass solche enorme Anhäufungen von abgestorbenen Seetieren vorhanden waren, wie sie zur Bildung der Erdöllager notwendig erscheinen, kann kaum bestritten werden, angesichts der so häufig auftretenden mächtigen Muschelablagerungen, Korallen-

[1] Bolley, Chem. Techn. « Das Erdöl » I, 115.

kalke u. s. w. Aber darüber, wie ein derartiges massenhaftes Absterben der marinen Fauna möglich war, und wie die Ablagerung derselben in solchen Massengräbern vor sich ging unter Bedingungen, welche eine Umwandlung in Petroleum ermöglichten, ist viel gestritten worden. Die sich bei der Beantwortung dieser Frage ergebenden Schwierigkeiten haben wohl viele abgeschreckt, die Hypothese der animalischen Herkunft des Erdöls zu befürworten.

Zinke [1], Bertels, Leuckart u. a. leiten den Ursprung des Oeles von Fischen und Mollusken, sowohl Cephalopoden als auch Schnecken und Muscheln, von Quallenpolypen und Aktinien, Würmern und Infusorien her, welche nach ihrem Absterben sich einfach am Meeresboden ansammelten, mit Schlamm überdeckt wurden und allmählich eine Zersetzung erlitten, wobei das gebildete Petroleum durch die in jenen Schichten herrschende Erdwärme vergast und in jüngere Schichten übergeführt wurde.

Da nun aber Tiefseeforschungen [2] gezeigt haben, dass am Meeresboden nur ganz geringe Mengen von Fett vorhanden sind, so kann diese Erklärung kaum genügen.

Ochsenius [3] befürwortet die Annahme, dass in Buchten, die durch Versandung ihrer Mündung vom Meere teilweise oder ganz abgeschnürt waren, allmählich ein üppiges Pflanzen- und Tierleben zur Entwicklung gelangte, dass plötzlich, etwa durch Aus-

[1] Geol. Hor. d. foss. K. **183**, 121.
[2] Vgl. v. Gümpel, « Reise der Gazelle ».
[3] Deutsch. geol. Ges. **33**, 510; Chem.-Ztg. **1891**, 1203.

laugung benachbarter Steinsalzlager, grosse Mengen starker Salzlösungen in diese Becken gelangten und alles tierische Leben vernichteten.

Andrussow[1] sucht in etwas analoger Weise folgende Erklärung für die Massenablagerungen wenigstens des schwarzen Meeres zu geben: Der Pontus, der früher vom Ozean vollständig abgeschnitten, und von einer Fauna, ähnlich der eines Süsswassersees, belebt war, wurde infolge des Durchbruches der Dardanellen in kurzer Zeit in ein Salzwasserbecken umgewandelt; die gesamte Tierwelt ging zu grunde und wurde auf dem Meeresboden begraben. Daher stammen die grossen Mengen von Schwefelwasserstoff, welche dort bei etwa 200 Faden Tiefe gefunden werden, und die ihrerseits wieder alles organische Leben in jenen Tiefen unmöglich machen.

Jones[2] nimmt an, dass auch umgekehrt eine Verringerung des Salzgehaltes von Meeresteilen, etwa durch reichliche Regenniederschläge oder Süsswasserfluten, das plötzliche, massenhafte Absterben der Meerestiere herbeigeführt haben kann.

Nach Sickenberger[3] ist, wenigstens im roten Meere und analog in allen abgetrennten, in Versalzung begriffenen Meeresarmen, die Anhäufung von Tierleichen am Boden zu erklären einerseits durch die kolossale Vermehrung, welche bei manchen Gattungen infolge der günstigen Lebensbedingungen

[1] K. K. geol. R. **42**, 361.
[2] Geol. Magaz. **1882**, 533.
[3] Chem.-Ztg. **1891**, 1582.

stattfand, andererseits durch die Unfähigkeit der übrigen Meerestiere, die dargebotenen Mengen zu verzehren.

In der That ist im roten Meere und an anderen Stellen des indischen Ozeans, gerade wo das Tierleben ungemein reich entwickelt ist, häufig beobachtet worden, dass die Oberfläche des Wassers mit einer teerartigen Masse bedeckt ist.

Zaloziecki [1] endlich nimmt an, dass während langer Zeiträume die Reste mariner Fauna an gewissen günstig gelegenen ehemaligen Küstenstrichen durch Meeresströmungen abgelagert, aber durch übergelagerten Schlamm vor rascher Zersetzung bewahrt wurden. Die Eiweisssubstanz verschwand nach und nach, und die sich häufenden Fettmassen zersetzten sich unter Einwirkung von Druck und Wärme, wobei häufige Dislokationen und Verschiebungen des Gesteins das gebildete Erdöl von seiner ursprünglichen Lagerstätte transportierten.

Er stützt sich dabei auf die Thatsache, dass die grössten Erdölfelder grossen Gebirgszügen vorgelagert sind, welche seiner Ansicht zufolge in jenen Perioden der Ablagerung eben die Küsten bildeten. — Es ist wohl denkbar, dass, günstige Strömungen vorausgesetzt, eine derartige Anhäufung tierischen Materials stattfinden konnte. Wo aber grosse Gebirge vorhanden sind, denen entlang keine Erdöllager gefunden werden, ist mit Zaloziecki anzunehmen, dass dort solche günstige Bedingungen für die Entwicklung tierischen

[1] Dingl. Pol. J. **280,** 5.

Lebens und die Anschwemmung an bestimmte Küsten fehlten, oder aber, dass die Zersetzung etwa zusammengeschwemmter Tierreste unter anderen äusseren Verhältnissen in anderer Weise vor sich ging, als es unter den oben angegebenen Bedingungen, hohem Druck, Luftabschluss und vielleicht höherer Temperatur, der Fall gewesen wäre.

Wie immer diese Frage auch beantwortet wird, ist im Grunde weniger wichtig.

Die Thatsache, dass solche massenhaften Ablagerungen vorhanden sind, steht fest, und die Hauptfrage nach der Möglichkeit der Umwandlung von tierischer Substanz in ein dem natürlichen Erdöl äusserst ähnliches Produkt ist entschieden.

II.

Weitere Untersuchung des Fischthran-Druckdestillates.

Nachweis von Olefinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphtenen.

Schon die ersten Untersuchungen, welche Engler[1] in Gemeinschaft mit Seidner[2] über die Zusammensetzung des aus Fischthran hergestellten Druckdestil-

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21**, 1816, **22**, 592.
[2] Dingl. Pol. J. **271**, 515.

lates ausführten, zeigten dessen Aehnlichkeit mit den natürlichen Erdölen :

Sie wiesen nach, dass es wie diese letzteren zum grossen Teil aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe besteht, von welchen eine ganze Reihe in reinem Zustande aus dem Oele isoliert wurde. Ausserdem war von Seidner auf Grund von Beobachtungen über das Lichtbrechungsvermögen des Oeles vermutet worden, dass auch Naphtene vorhanden seien.

Später gelang es, auch andere, gewöhnlich nur in geringer Menge im Erdöl vorkommende Substanzen in dem Druckdestillat aufzufinden.

So wurden die den natürlichen Oelen eigentümlichen Schmieröle [1] und festes Paraffin von Engler in Gemeinschaft mit Singer, ferner Thumenol [2] von Dieckhoff nachgewiesen. Es wurde weiter festgestellt, dass unter den bei der Druckdestillation von Fettstoffen gebildeten Gasen das Methan den Hauptbestandteil bildet, aber auch Kohlensäure, Kohlenoxyd und gasförmige Aethylene darin enthalten sind, Substanzen, die in den meisten Erdölgasen sich finden.

Da die oben erwähnten ersten Untersuchungen ausserdem gezeigt hatten, dass dem Druckdestillat etwa ein Drittel seines Volumens durch 5-prozentige rauchende Schwefelsäure entzogen werden konnte, so war Grund vorhanden zur Annahme, dass in diesen Körpern ungesättigte, vielleicht auch aromatische Kohlenwasserstoffe vorlagen.

[1] Ber. d. Deutsch. ch. Ges. **26**, 1449.
[2] Dingl. Pol. J. **287**, 41.

Es war meine Aufgabe, zu untersuchen, in wieweit diese Vermutungen berechtigt waren, und, falls sie sich bestätigten, die einzelnen Repräsentanten der genannten Körperklassen der Olefine, rein aromatischen Kohlenwasserstoffe und Naphtene, womöglich in reinem Zustande zu isolieren, um so ein vollständigeres Bild der Zusammensetzung des Oeles zu gewinnen.

Zu den Untersuchungen verwendete ich den mir von Herrn Geheimrat Engler zur Verfügung gestellten Teil des Druckdestillates, der bis 175° siedete.

Das Oel besass eine dunkelgelbe Farbe und einen ziemlich starken Geruch nach freien Fettsäuren. Um diese zu entfernen, wurde eine grössere Menge zuerst mit einer 3-prozentigen Lösung von Natriumcarbonat so lange gut durchgeschüttelt, bis bei Anwendung neuer Mengen der Lauge keine Entwicklung von Kohlensäure mehr zu bemerken war. Nach weiterer Behandlung mit verdünnter Natronlauge und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium verschwand der Geruch nach Fettsäuren fast vollständig, und an seine Stelle trat der nach gewöhnlichem Petroleumbenzin; auch wurde die Färbung des Oels um ein bedeutendes heller.

Wurde zur Reinigung eine mehr als 5-prozentige Lauge angewendet, so bildete sich beim Schütteln eine Emulsion, die nur schwer zu entfernen war.

Bei diesem Reinigungsprozess verringerte sich das Volum des Oeles um etwa ein Prozent.

Mengenbestimmung der einzelnen Fraktionen.

Das so gereinigte Oel wurde nach der von C. Engler [1] angegebenen und seither allgemein angenommenen Methode auf die Menge der einzelnen Fraktionen geprüft. Als Apparat diente ein Fraktionskölbchen von vorgeschriebenen Dimensionen; die entweichenden Dämpfe wurden in einem Kupferrohr von ebenfalls bestimmter Grösse verdichtet, und das Destillat wurde in einer in einem Kühlmantel eingeschlossenen graduierten Glashahnburette aufgefangen. Die Normaldestillation wurde mit jeweils hundert Kubikcentimetern des Oeles ausgeführt, so zwar, dass in jeder Minute zwei, höchstens zwei und ein halbes Kubikcentimeter überdestillierten.

Jedesmal, wenn die obere Temperaturgrenze der Fraktion erreicht war, wurde die Flamme entfernt und gewartet, bis das Thermometer um 20 Grad gesunken war; dann wurde wieder erhitzt bis zum gleichen Fraktionspunkt und die Operation so lange wiederholt, als noch merkliche Mengen übergingen.

Bei dieser Destillationsweise wurden folgende Resultate erhalten :

Beginn des Siedens : 42°.

[1] Chem. Ind. **1885**, 44. Verhdlg. d. Ver. z. Bef. d. Gew. **1887**, November.

Fraktion :	Prozent :
42-75°	4,3
75-100°	28,8
100-125°	30,9
125-150°	21,2
150-175°	8,4
Ueber 175°	6,2
	99,8

Eine kleine Menge des Oeles wurde mit concentrierter Schwefelsäure mehrmals geschüttelt, und nachdem so ein Teil der ungesättigten Verbindungen enfernt war, etwa 20 % des Gesamt-Volumens, ergab die Normaldestillation folgende Resultate :

Beginn des Siedens : 40°.

Fraktion :	Prozent :
40-75°	4,0
75-100°	28,7
100-125°	31,6
125-150°	21,7
150-175°	8,5
Ueber 175°	5,4
	99,9

Ein Vergleich der beiden Zahlenreihen zeigt, dass die bei den einzelnen Temperaturen übergehenden Mengen in den ersten zwei Fraktionen nicht wesentlich verschieden sind, nur bei den Fraktionen zwischen 100 und 150° ist eine merkliche Zunahme zu constatieren.

Nachweis der Bestandteile des Petroleums in dem Drucköl.

I. Olefine.

Wird zu einem Gemenge von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen Brom zugefügt, so addiert sich dasselbe zuerst an die ungesättigten Körper; erst wenn dieselben vollständig oder zum grossen Teil mit Brom gesättigt sind, greift dieses auch die gesättigten Verbindungen an unter Substitution und Bromwasserstoff-Abspaltung. Wird auf diese Weise eine gemessene Menge des zu untersuchenden Oeles mit Brom versetzt, bis sich das Gemisch nicht mehr sofort entfärbt, so lässt sich aus der Menge des verbrauchten Broms ein annähernder Schluss ziehen auf die Menge der in dem Oel enthaltenen ungesättigten Verbindungen, wenn man diese als Olefine in Rechnung zieht.

Um eine Isolierung der einzelnen Glieder dieser Klasse von Kohlenwasserstoffen zu erzielen, wurde durch Destillation das Oel zunächst in mehrere Fraktionen zerlegt, welche innerhalb folgender Temperaturgrenzen aufgefangen wurden:

1. von 42-75°.
2. von 75-100°.
3. von 100-125°.
4. von 125-150°.
5. von 150-175°.

Diese Fraktionen wurden in einem Kolben mit

dem gleichen Volum reinen, trockenen Schwefelkohlenstoffs vom Siedepunkt 46°, oder in einigen Fällen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen absoluten Aethers versetzt und in einer Kältemischung auf −12 bis −17 Grad abgekühlt.

Die Reinigung des Aethers wurde bewerkstelligt, indem käuflicher Aether in einem grossen Kolben viele Male mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt wurde. Vom Wasser getrennt, wurde er zwölf Stunden lang über Chlorcalcium getrocknet, dann über Natriumscheiben stehen gelassen ; er zeigte bei der Destillation auf dem Wasserbad den Siedepunkt 35°.

Zu dem stark gekühlten Oel wurde aus einer Tropfburette Brom, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, tropfenweise hinzugegeben. Das Brom war, um es ganz trocken zu erhalten, über Schwefelsäure getrocknet und rektifiziert worden. Das hinzugefügte Brom wurde anfangs unter schwachem Zischen von dem Oel aufgenommen und sofort entfärbt; allmählich aber wurde die Einwirkung weniger heftig.

Die starke Verdünnung durch Schwefelkohlenstoff oder Aether und das Einhalten einer tiefen Temperatur ist notwendig; sonst findet Substitution und demgemäss Bromwasserstoffabspaltung statt. Auf die eben beschriebene Weise aber war es möglich, den Punkt, wo das Brom nicht mehr sofort absorbiert wurde, zu erreichen, ohne dass bemerkenswerte Substitution der Paraffine eintrat. Durch das schwach gelb gefärbte Gemisch wurde ein schwacher Luftstrom geleitet, um etwa vorhandenes freies Brom zu entfernen, und das Oel alsdann mit Wasserdampf einer

fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Destillate in Vorlagen, die etwas Wasser enthielten, aufgefangen wurden.

Es ging in jedem Falle zuerst der leicht flüchtige Aether oder Schwefelkohlenstoff über; dann destillierten die unangegriffenen Bestandteile der Oelfraktion, die leichter als Wasser sind, enthaltend die Paraffine, Naphtene und geringe Mengen der Bromide, und ganz zuletzt gingen schwere Oele über, die in dem Wasser der Vorlage untersanken. Im Kolben blieb ein schwarzer, harziger Rückstand zurück.

Die schweren Bromide wurden noch ein zweites und drittes Mal mit Wasserdampf auf die gleiche Weise destilliert, und so wurde eine ziemlich gute Trennung der Bromadditionsprodukte von den Kohlenwasserstoffen bewirkt.

Die zuerst überdestillierten leichten Oele enthalten allerdings noch eine gewisse Menge von ungesättigten Verbindungen, die nach dem Trocknen bei abermaliger Behandlung mit Brom, auf die gleiche Weise wie oben beschrieben, gewonnen werden können.

Die so erhaltenen Bromadditionsprodukte besassen eine hellgelbe Farbe und einen eigentümlichen Geruch, und die Dämpfe griffen die Augen heftig an.

Sie wurden im Vacuum bei einem Druck von 10-12 mm fraktioniert. Dabei gingen zuerst geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen über, die trotz der wiederholten Dampfdestillation noch in den schweren Oelen verblieben waren, dann destillierten die gesuchten Bromide über. Nach mehrmals wiederholter

Destillation im Vacuum zeigten dieselben innerhalb gewisser Grenzen ziemlich constante Siedepunkte. Es war allerdings nicht möglich, durch Destillation die Bromide vollständig rein zu erhalten, vielmehr waren die erhaltenen Produkte manchmal Gemische von zwei benachbarten Gliedern der Olefinreihe. Zur vollständig reinen Abscheidung wären grössere Mengen notwendig gewesen, als mir zur Verfügung standen, und dann kam noch der Umstand hinzu, dass bei längerer Destillation selbst im Vacuum die Körper einer allmählichen Zersetzung unterlagen.

Die gleiche Beobachtung hat Heusler[1] gemacht bei der Untersuchung ähnlicher Körper, welche er aus Braunkohlenteerölen erhielt, während andererseits Thorpe und Young[2] aus Petroleum ein Heptylenbromid isolierten, das sich erst bei 150° zersetzte. Wahrscheinlich ist die Zersetzlichkeit zurückzuführen auf die Anwesenheit geringer Mengen von Bromadditionsprodukten der Acetylene.

Die erhaltenen Produkte zersetzen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sehr bald unter Schwarzfärbung und Bromwasserstoffentwicklung; bereits nach einigen Tagen setzt sich eine dickflüssige, teerartige, schwarze Masse auf dem Boden ab, die in Alkohol nur schwierig löslich ist und beim Verdunsten des Alkohols und Abkühlen nicht zur Krystallisation gebracht werden kann.

Die Bromide wurden dann auf ihren Gehalt an

[1] Ber d. Deutsch. chem. Ges. **28,** 497.
[2] Ann. d. Chem. u. Ph. **165,** 12.

Brom analysiert, einige auch einer vollständigen Elementaranalyse unterworfen.

Die Fraktion, welche bis 75 Grad siedete, besass das sp. Gew. 0,6920 und wurde nach der oben beschriebenen Methode in Schwefelkohlenstofflösung bei −18° bromiert.

Die Menge des verwendeten Oeles betrug : 118 g
Die Menge des verbrauchten Broms : 64,8 g
Entsprechende Menge Hexylen : 34 g

Es berechnet sich hieraus ein Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen von rund 29 %, wenn man sich auf Hexylen bezieht.

Das Oel wurde mit Wasserdampf destilliert, indem die Bromide zuletzt aufgefangen wurden. Bei der nachfolgenden Destillation im Vacuum bei einem Druck von 10 mm gingen grössere Mengen von Bromiden über zwischen 28° und 33°, und zwischen 40° und 52°. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurde der zwischen 42° und 50° siedende Teil isoliert und zur Analyse verwendet. Das sp. Gew. betrug 1,6427 bei 15°.

Eine Brombestimmung ergab :

Aus 0,2050 g Substanz
0,3251 g Bromsilber.

	Berechnet für :		Gefunden :
	$C_5H_{10}Br_2$	$C_6H_{12}Br_2$	
Br =	69,5 %	65,57 %	67,66 %

Die bei der Analyse gefundene Brommenge steht etwa in der Mitte zwischen Amylenbromid

und Hexylenbromid; der vorliegende Körper ist also jedenfalls ein Gemenge von $C_5H_{10}Br_2$ und $C_6H_{12}Br_2$.

Die Fraktion 75°-100° vom sp. G. 0,7171 (15°) wurde bei –18° in Schwefelkohlenstofflösung bromiert.

Menge des angewandten Oeles: 208 g

Gewicht des zugefügten Broms: 120,6 g

Entsprechende Menge Hexylen: 63,3 g

Dies entspricht einem Gehalt an ungesättigtem Kohlenwasserstoff von 30,4 %.

Wie oben, wurde mit Wasserdampf destilliert und die schweren Oele im Vacuum fraktioniert, bei 12 mm Druck. Nach Entfernung der leicht flüchtigen Beimengungen von Lösungsmittel und Kohlenwasserstoffen destillierte der grössere Teil der Bromide über zwischen 52 und 65 Grad, während geringere Mengen noch bis 95 Grad übergingen, welch letztere vernachlässigt wurden. Nach mehrmaligem Fraktionieren sammelte ich die Hauptmenge zwischen 52° und 60°. Dieser Teil zeigte das sp. Gew. 1,5821 bei 15°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2395 g Substanz lieferten

0,3660 g Bromsilber, entsprechend 65,22 % Brom.

0,3025 g Substanz ergaben

0,3339 g Kohlendioxyd und

0,1367 g Wasser.

	Berechnet für: $C_6H_{12}Br_2$	Gefunden:
C	= 29,51	30,07 %
H	= 4,92	5,02 »
Br	= 65,57	65,22 »
	100,00	100,31 %

Ein Vergleich der beiden Zahlenreihen zeigt, dass der vorliegende Körper im wesentlichen Hexylenbromid ist, vielleicht durch geringe Mengen von einem nächst höheren Homologen, einem Heptylenbromid, verunreinigt.

Der Körper zersetzte sich rasch; beim Stehen schied sich ein schwarzes Harz ab und Bromwasserstoff wurde in Menge abgegeben.

Fraktion 100-125°.

Diese Fraktion besass das spez. Gew. 0,7388 bei 15°; sie wurde bei −17° in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, mit Brom behandelt, nur wurde anstatt Schwefelkohlenstoff die dreifache Menge absoluten Aethers zur Verdünnung des Oeles angewendet, das Brom dagegen unverdünnt vorsichtig, unter fortwährendem Umschütteln zutropfen gelassen.

Es betrug

die Menge des angewendeten Oeles:	300 g
die Menge des verbrauchten Broms:	157,6 g
entsprechende Menge Heptylen:	96,6 g

Daraus berechnet sich, wenn sämtliche ungesättigten Kohlenwasserstoffe als Heptylene in Rechnung gezogen werden, der Gehalt an ungesättigten Verbindungen zu rund 32 %.

Wie schon erwähnt wurde, war bei den vorhergegangenen beiden Fraktionen beobachtet worden, dass die bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen ganz hellen Bromide während des Fraktionierens im Vacuum selbst bei so niedrigen Drucken, wie sie angewendet wurden, sich, wenn auch nur in unbe-

deutendem Masse zersetzten. Um dies zu verhüten, wurde die Luft im ganzen Apparat durch Kohlensäure verdrängt und bei Zutritt eines ganz schwachen Kohlensäurestroms, vermittelst einer in die Flüssigkeit eintauchenden Kapillare, das Oel unter einem Druck von 9-10 mm destilliert. Allein die Zersetzung und Dunkelfärbung der Destillate fand auch hierbei statt, so dass ein Vorteil nicht erzielt worden war.

Beim ersten Mal gingen zuerst unbedeutende Mengen von leichteren Oelen und Bromiden über, während die Hauptmenge zwischen 58 und 100° überdestillierte. Dieses Destillat wurde durch mehrmals wiederholte Destillation eingeengt, und zuletzt wurden zwei Fraktionen erhalten, nämlich:

I. von 60-70°
II. von 70-80°.

Die Menge der jeweils nach mehrmaligem Fraktionieren erhaltenen und zur Analyse verwendeten Fraktionen war stets gering, betrug in den meisten Fällen nur wenige Kubikcentimeter, so dass eine weitere Untersuchung der Körper ausgeschlossen war.

Die Fraktion I, von 60-70° bei 9 mm Druck siedend, hatte das sp. Gew. 1,5563 bei 15°.

Die Brombestimmung ergab aus

0,2005 g Substanz
0,3003 g Bromsilber.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_6H_{12}Br_2$	$C_7H_{14}Br_2$	
Br =	65,57 %	62,00 %	63,96 %

Fraktion II (70-80° bei 10 mm), hatte das spez. Gew. 1,5249 bei 15°.

Die Elementaranalyse ergab aus

0,2065 g Substanz
0,3035 g Bromsilber.

Dies entspricht einem Bromgehalt von 62,71 %.

0,2650 g Substanz lieferten
0,3130 g Kohlendioxyd und
0,1290 g Wasser.

	Berechnet für: $C_6H_{12}Br_2$	$C_7H_{14}Br_2$	Gefunden:
C =	29,51	32,55	32,23
H =	4,92	5,45	5,41
Br =	65,57	62,00	62,71
	100,00	100,00	100,35

Während Fraktion I, dem Gehalt an Brom nach zu urteilen, ein Gemenge ist von Hexylenbromid und Heptylenbromid, zeigen die bei der Elementaranalyse der Fraktion II erhaltenen Werte eine ziemliche Annäherung an ein Heptylenbromid.

Der vorliegende Körper ist als ein solches zu betrachten; der etwas hohe Gehalt an Brom deutet auf die Gegenwart geringer Mengen von Hexylenbromid hin.

Fraktion 125-150°.

Diese Fraktion zeigte bei 15° das sp. Gew. 0,7575.

Sie wurde in gleicher Weise wie die vorhergehende Fraktion in ätherischer Lösung bei −12° mit

Brom versetzt, bis die Gelbfärbung beim Umschütteln nicht mehr augenblicklich verschwand.

Menge des angewandten Oeles : 221 g
Gewicht des verbrauchten Broms : 107 g
Entsprechende Menge Octylen : 75 g

Hieraus lässt sich der Gehalt an ungesättigten Verbindungen zu rund 34 % berechnen.

Die Destillation im Vacuum wurde bei 10 mm Druck ausgeführt. Gesammelt wurden wieder zwei Fraktionen,

I. von 80-86°
II. von 95-105°.

Bei der letzteren Fraktion ging der bei weitem grösste Teil bei 98-102° über.

Fraktion I, 80-86°, besass das sp. Gew. 1,5114 bei 15°.

Bei der Brombestimmung ergaben

0,2550 g Substanz
0,3685 g Bromsilber.

Berechnet für : $C_7H_{14}Br_2$	Gefunden :
Br = 62,00 %	61,64 %

Auch dieser Körper ist also der Hauptsache nach Heptylenbromid, jedenfalls verunreinigt durch eine Beimengung von Octylenbromid.

Fraktion II vom Siedepunkt 95-105° und dem spez. Gew. 1,4685 ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate :

0,1900 g Substanz lieferten
0,2645 g Bromsilber.

Dies entspricht einem Bromgehalt von 59,36 %.

0,2085 g Substanz ergaben
0,2625 g Kohlendioxyd und
0,1045 g Wasser.

	Berechnet für: $C_7H_{14}Br_2$	$C_8H_{16}Br_2$	Gefunden:
C =	32,55	35,29	34,34 %
H =	5,45	5,88	5,57 »
Br =	62,00	58,83	59,36 »
	100,00	100,00	99,27 %

Hiernach ist die Fraktion als ein Gemenge von Heptylenbromid und Octylenbromid anzusehen.

Fraktion 150-175°.

Diese Fraktion vom spez. Gew. 0,7787 (bei 15°) wurde in absolut ätherischer Lösung bei −15° bromiert.

Zur Anwendung gelangten: 101 g Oel
Verbraucht wurden: 45,6 g Brom
Entsprechende Menge Nonylen: 36 g

Hieraus berechnet sich ein Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen von rund 35,5 %.

Die Bromide wurden bei 12 mm Druck fraktioniert und in zwei Fraktionen gesammelt:

I. von 115-125°
II. von 125-132°.

Bei 138° trat starke Zersetzung ein.

Fraktion I, 115-125°, besass das spez. Gew. 1,4263 bei 15°.

Bei der Brombestimmung lieferten

0,1980 g Substanz
0,2650 g Bromsilber.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_8H_{16}Br_2$	$C_9H_{18}Br_2$	
Br =	58,83	55,9	57,07 %

Fraktion II, 125-132°, sp. Gew. 1,4120.
Die Brombestimmung ergab aus

0,2065 g Substanz
0,2720 g Bromsilber.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_9H_{18}Br_2$	
Br =	55,9	56,2 %.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass Fraktion I ein Gemenge darstellt von Octylenbromid und Nonylenbromid; dagegen nähern sich die bei Fraktion II gefundenen Zahlenwerte einem Nonylenbromid, das ohne Zweifel in diesem Körper vorliegt.

Aus den beschriebenen Versuchen und aus den erhaltenen Versuchszahlen geht hervor, dass in dem Druckdestillate ungesättigte Verbindungen in ziemlich grossen Mengen enthalten sind, in Mengen, welche mit steigendem Siedepunkt und steigendem Kohlenstoffgehalt zunehmen, von 29-35,5 %. Diese ungesättigten Verbindungen bestehen der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung C_nH_{2n}.

Welcher Natur die anderen in dem Oele enthal-

tenen ungesättigten und Brom addierenden Körper sind, ist noch nicht ermittelt.

Dagegen gelang es, einige aromatische Kohlenwasserstoffe in dem Druckdestillat nachzuweisen; die hierbei zur Anwendung gelangten Methoden sollen im folgenden behandelt werden.

II. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Dass cyklische Kohlenwasserstoffe in dem Oele vorhanden sind, wurde erkannt bei der Ausführung der von Gustavson[1] für die Prüfung von Erdölen angegebenen Probe. Dieselbe ist gegründet auf die Neigung der ringförmigen Kohlenwasserstoffe, mit Aluminiumbromid in Gegenwart von Brom Doppelverbindungen zu bilden, welche leicht zu erkennen sind.

Bei der Ausführung des Versuches mit dem zu untersuchenden Druckdestillat wurde in einem Reagenzrohr 0,1 g Aluminium in etwa 2 g Brom gelöst. Nachdem die heftige Reaktion nachgelassen hatte und die Flüssigkeit etwas abgekühlt war, wurde etwa ein Kubikcentimeter des Oeles hinzugefügt. Die Einwirkung war ziemlich heftig. Nach kurzer Zeit wurde das Reaktionsgemisch auf ein Uhrglas gegossen und verdunsten gelassen, wobei sich charakteristische Krystallnädelchen ausschieden. Diese stimmten ihrem Aussehen nach überein mit den Krystallen, welche erhalten wurden bei Ausführung der Reaktion mit

[1] Ber d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 2295.

Ligroïn, dem einige Tropfen Benzol beigemischt waren.

Um die einzelnen Glieder der Benzolreihe zu isolieren, wurde ein Liter des Oeles zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (2 Teile Schwefelsäure : 1 Teil Wasser), dann mit concentrierter Schwefelsäure mehrmals gut durchgeschüttelt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Der Zweck war, die Olefine möglichst zu entfernen. Denn diese würden bei der nachherigen Behandlung mit Nitriersäure leicht harzartige Produkte geben, aus denen Krystalle nur schwer oder überhaupt nicht abgeschieden werden könnten.

Das gereinigte Oel wurde sodann mit Hülfe eines Dephlegmators viele Male fraktioniert und in vier Fraktionen zerlegt, welche je etwa drei bis vier Grad oberhalb und ebensoviel unterhalb der Siedepunkte der gesuchten aromatischen Verbindungen umfassten :

Fraktion	I	von 76-83°
»	II	von 106-114°
»	III	von 130-138°
»	IV	von 160-166°

Zu den einzelnen Fraktionen wurde dann langsam und unter Wasserkühlung ein Gemisch von zwei Teilen Schwefelsäure und ein Teil Salpetersäure hinzugefügt, in einigen Fällen wurde das Oel unter Kühlung mit Salpetersäure gemengt und dazu nachträglich Schwefelsäure gegeben. In jedem Falle ist es notwendig, gut zu kühlen, da die Nitriersäure ungemein heftig auf das Oel einwirkt und bei der

unausbleiblichen starken Erwärmung auch auf etwa vorhandene Hydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die sogenannten Naphtene, sowohl oxydierend als auch nitrierend einwirken würde, ebenfalls unter Bildung von Nitroprodukten aromatischer Verbindungen.

Benzol, C_6H_6.

Von der Fraktion I, 76-83°, waren 40 ccm erhalten worden. Zu diesem Teil wurde langsam unter Kühlung etwa das halbe Volum Nitriersäure gegeben (Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,81, Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,41). Nachdem die Hauptreaktion beendet war, wurde das dunkelbraune Gemisch in ziemlich viel Wasser gegossen, die am Boden des Gefässes sich ansammelnden, schweren Oeltropfen wurden von dem säurehaltigen Wasser durch Decantieren getrennt und mit etwas Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel, das sich bereits durch den Geruch als Nitrobenzol zu erkennen gab, in Anilin übergeführt; dieses war mittelst der Chlorkalkprobe leicht zu erkennen, wurde aber durch Ueberführung in Benzylidenanilid vom Schmelzpunkt 44° (Verlangt 42°) und in Acetanilid vom Schmelzpunkt 113° (Verlangt 115°) unzweifelhaft als solches charakterisiert.

Die Ausbeute an Nitrobenzol betrug etwas über zwei Gramm.

Toluol, C_7H_8.

Die Fraktion II, siedend von 106-114°, von

welcher 45,5 ccm erhalten worden waren, wurde ebenfalls mit dem halben Volumen Nitriersäure versetzt, in Eiswasser gegossen, das unten in ziemlicher Menge sich ansammelnde schwere Oel von der verdünnten Säurelösung und dem oben schwimmenden unveränderten Oel getrennt und mit dem gleichen Volum einer Mischung von zwei Teilen Schwefelsäure und einem Teil rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde lang erwärmt; das Reaktionsprodukt wurde auf Schnee gegossen, dann die erstarrte Masse abgesaugt und mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen. Das Produkt bestand aus zwei anscheinend verschiedenen Körpern, von denen der eine hellgelb, der andere dunkel chokoladebraun gefärbt war. Sie wurden so gut als möglich von einander getrennt; nach Behandeln mit Tierkohle und mehrmaliger Umkrystallisation aus heissem Alkohol ergaben beide den gleichen Körper in prächtigen, grossen, gelblichweissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 70°, welcher derjenige des 2,4-Dinitrotoluols ist. Ausbeute an reinem Produkt: 3 g.

Xylol, C_8H_{10}.

Von Fraktion III, Siedepunkt 130-138°, waren 37 ccm erhalten worden.

Das Oel wurde mit Nitriersäure in der Kälte behandelt, das erhaltene schwere, zähe und fast schwarze Oel mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure versetzt und, nachdem es erkaltet war, langsam Schwefelsäure hinzugefügt. Die Masse erwärmte sich etwa auf 60 Grad, und ohne weitere Einwirkung

von Wärme erstarrte das Ganze zu einer Menge von kleinen, weisslichen Kryställchen, welche aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden und ein rein weisses Produkt ergaben, das den Schmelzpunkt 178° zeigte. Trinitro-m-Xylol hat den Schmelzpunkt 182°.

Dem Siedepunkt der Fraktion nach, aus welcher der Körper erhalten worden war, und seinem Schmelzpunkt nach zu urteilen, ist der Körper als Trinitro-m-xylol anzusehen.

Mesitylen und Pseudocumol, C_9H_{12}.

Die Fraktion IV, die bei 160-166° aufgefangen worden war, und von welcher 25 ccm zur Verfügung standen, ergab, nach der Behandlung mit Nitriersäure in Wasser gegossen, einen feinkörnigen, bräunlichen Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Sodalösung, Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen wurde. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren schieden sich ganz kleine, gelbe Krystallnädelchen aus, deren Schmelzpunkt sich beim jedesmaligen Umkrystallisieren veränderte.

Derselbe lag anfänglich bei 196° und ging nach und nach beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol auf 170° herab.

Reines Trinitromesitylen hat den Schmelzpunkt 232°, Trinitropseudocumol 185°.

Ob der erhaltene Körper mit der von C. Engler[1] beschriebenen charakteristischen Doppelverbindung der beiden Trinitroderivate des Mesitylens und Pseudo-

[1] C. Engler, Preisschrift: Das deutsche Erdöl, S. 32.

cumols vom constanten Schmelzpunkt 167° identisch ist, konnte leider nicht weiter festgestellt werden, da das Produkt nur in ganz geringer Menge erhalten wurde.

Jedenfalls aber muss angenommen werden, dass ein Nitroprodukt eines aromatischen Kohlenwasserstoffes vorliegt; nach dem Siedepunkt der Fraktion, aus welcher die Verbindung gewonnen wurde, und nach dem zuletzt constatierten Schmelzpunkt 170° scheint sie ein Gemenge von Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol zu sein.

Sicher aber ist die Anwesenheit von Benzol, Toluol, Xylol, wenn auch nur von geringen Mengen, in dem Druckdestillat dargethan.

III. Naphtene.

Nachdem Baeyer[1] und Wreden[2] durch Reduktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen die Hexahydrüre des Benzols und seiner Homologen dargestellt hatten, entdeckten Beilstein und Kurbatow[3], sowie Schützenberger und Jonine[4] im Petroleum von Baku eine Klasse von Körpern, die sie als identisch mit den oben erwähnten, synthetisch gewonnenen Hexahydrüren der aromatischen Kohlenwasserstoffe betrachteten.

Sie bilden den Hauptbestandteil (etwa 80 %) des

[1] Annalen d. Chem. u. Ph. **155,** 266.

[2] Ibid. **187,** 153. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **6,** 1379. Ibid. **10,** 712.

[3] Ibid. **13,** 1819.

[4] Compt. rend. **91,** 83.

Petroleums von Baku; nach den Untersuchungen von Beilstein und Kurbatow sind sie überhaupt in wohl allen Erdölen in grösseren oder geringeren Mengen enthalten. Die Siedepunkte der niederen Glieder dieser Klasse von Verbindungen fallen nahezu zusammen mit denen der Grenzkohlenwasserstoffe. Markownikoff und Ogloblin[1] fassten dagegen diese Kohlenwasserstoffe als Vertreter einer ganz neuen Reihe von der Zusammensetzung C_nH_{2n} auf und bezeichneten sie als Naphtene, die sich von den Hexahydrüren des Benzols, Toluols etc. dadurch unterscheiden sollten, dass sie mit rauchender Salpetersäure erwärmt, keine Nitroverbindungen der aromatischen Reihe ergaben. Später aber verliess Markownikoff[2] auf Grund neuer Untersuchungen seine ursprüngliche Ansicht und gestand zugleich die Richtigkeit der Beilstein'schen Auffassung und die Identität der beiden Körperklassen zu.

Im galizischen Petroleum wurde ihre Anwesendurch Lachowicz[4] auf Grund des hohen spezifischen Gewichtes der Fraktionen vermutet. Dass sie auch im deutschen Erdöl vorhanden sind, wurde von Krämer[3] dargethan auf Grund vieler Analysen, die sämtlich einen höheren Kohlenstoffgehalt und geringeren Wasserstoffgehalt ergaben, als reinen Paraffinen entspricht.

In Anbetracht des Vorkommens dieser Verbin-

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 1876.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **20**, 1850.
[3] Ann. d. Chem. u. Pharm. **220**, 188.
[4] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **20**, 595.

dungen in fast allen natürlich vorkommenden Oelen lag es nahe, auch das vorliegende Fischthran-Druckdestillat eingehender auf ihre Anwesenheit zu prüfen. Diese wurde bereits von Seidner[1] vermutet und zwar auf Grund seiner Beobachtungen über das Lichtbrechungsvermögen und spezifische Gewicht der einzelnen Fraktionen vor und nach der Behandlung mit Schwefelsäure.

Versuche, die ich in analoger Weise, wie Seidner, zur Erkennung der Naphtene anstellte, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, weshalb ich mich der folgenden Methode bediente: Etwa zwei Liter des Oeles wurden mit Hülfe eines Dephlegmators durch lang fortgesetzte fraktionierte Destillation in einzelne Fraktionen geteilt, welche einige Grade oberhalb und unterhalb der Siedepunkte der Grenzkohlenwasserstoffe einerseits und der Naphtene andererseits umfassten. Auf diese Weise wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. 65-74°.
II. 75-85°.
III. 95-104°.
IV. 115-123°.
V. 119-127°.
VI. 145-154°.
VII. 157-165°.

Zuerst wurde versucht, aus den einzelnen Fraktionen die Olefine und Benzolhomologen vermittelst Schwefelsäure zu entfernen, indem das Oel anfangs

[1] Seidner, Inaug. Diss. Karlsruhe, 1889.

mit verdünnter, dann mit concentrierter Schwefelsäure und zuletzt mit einer Säure, die 10 % Anhydrid enthielt, öfters durchgeschüttelt wurde. Es trat Erwärmung und Polymerisation der Olefine ein, und trotzdem für gute Kühlung gesorgt war, entwickelte sich schweflige Säure, ein Zeichen, dass Oxydation stattfand. Da also auf diese Weise die Entfernung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe erschwert oder unmöglich war, ohne gleichzeitig Gefahr zu laufen, dass auch die voraussichtlich in nicht allzu reichlicher Menge vorhandenen Naphtene durch diese Behandlung angegriffen würden, so zog ich die Behandlung des Oeles mit Brom vor. Es wurde so verfahren, dass jede der oben erhaltenen Fraktionen mit einem Ueberschuss von Brom zuerst bei 0°, dann bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wurde, so lange bis schwache Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Von den Bromadditionsprodukten der Olefine wurde das unangegriffene Oel im Wasserdampfstrom abdestilliert, die zuerst übergehenden leichten Teile noch zweimal einer solchen Destillation unterworfen, um sie nach Möglichkeit von Bromiden zu befreien. Trotzdem waren noch geringe Mengen von Bromkörpern darin enthalten, die aber bei der folgenden Behandlung vollständig entfernt wurden:

Die übergegangenen Fraktionen wurden zuerst mit verdünnter, dann mit concentrierter Schwefelsäure unter Wasserkühlung gut geschüttelt, dann einige Mal mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung behandelt, zur Entfernung aromatischer Verbindungen.

Das so gereinigte Oel wurde von der Säure getrennt und mit Wasser gewaschen; Spuren von Nitroderivaten wurden mit Zinn und Salzsäure reduziert; das resultierende Produkt wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen über Chlorcalcium getrocknet und über metallischem Natrium viele Male fraktioniert. In einigen Fällen hafteten dem Oel durch alle die genannten Reinigungsoperationen hindurch Spuren von Brom so hartnäckig an, dass sie erst durch das Natrium vollständig entfernt wurden.

Hexanaphten, C_6H_{12}.

Aus der Fraktion I, welche von 65-74° gesiedet hatte, wurde mittelst Dephlegmator nach der soeben beschriebenen Reinigung der von 68,5-69,5° siedende Teil abgesondert. Er besass das spezifische Gewicht 0,6752 bei 15°. Ein Vergleich desselben mit dem spezifischen Gewicht von Normal-Hexan = 0,6631 bei 15° zeigt, dass ausser Normal-Hexan noch ein anderer, spezifisch schwererer Körper vorhanden ist.

Die Elementaranalyse ergab aus:

0,0930 g Substanz
0,2863 g Kohlendioxyd und
0,1360 g Wasser.

	Berechnet für: C_6H_{14}	Gefunden:
C =	83,72	83,98
H =	16,28	16,23
	100,00	100,21

Hiernach liegt in dem Kohlenwasserstoff ohne

Zweifel das normale Hexan vor; aber der höhere Gehalt an Kohlenstoff und der etwas geringere an Wasserstoff ist wahrscheinlich beigemengtem Hexahydrobenzol zuzuschreiben.

Die Fraktion II, 75-85°, ergab, nach der Beseitigung der Olefine und Benzolhomologen, bei der Destillation einen von 78-80° (dem Siedepunkt des Hexanaphtens) siedenden Anteil.

Das spez. Gew. war 0,6805 bei 15°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,1325 g Substanz ergaben
0,4089 g Kohlendioxyd und
0,1920 g Wasser.

	Berechnet für:		Gefunden:
	C_6H_{12}	C_7H_{16}	
C =	85,71	84,21	84,15
H =	14,29	15,79	16,10
	100,00	100,00	100,25

Wie aus den Zahlen ersichtlich, weichen die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werte bedeutend von den für Hexanaphten berechneten ab; die Zusammensetzung des Körpers ist annähernd die des Heptans, während doch dem Siedepunkt nach dieses höchstens in Gemeinschaft mit Hexan vorhanden sein kann; der Kohlenstoffgehalt eines solchen Gemisches müsste aber geringer sein als der thatsächlich beobachtete. Dies weist auf das Vorhandensein eines kohlenstoffreicheren Körpers hin, des Hexanaphtens.

Heptanaphten, C_7H_{14}.

Aus der von 95-104° siedenden Fraktion III wurde nach der Reinigung der von 98-99° siedende Bestandteil abgeschieden. (Siedepunkt von Normal-Heptan = 98°, Heptanaphten = 100-101°).

Das spez. Gew. betrug bei 15° 0,6985, während reines Heptan 0,6884 verlangt.

Bei der Verbrennung lieferten

0,1060 g Substanz
0,3282 g Kohlendioxyd und
0,1493 g Wasser.

	Berechnet für: C_7H_{16}	Gefunden:
C =	84,21	84,44
H =	15,79	15,65
	100,00	100,09

Auch hier ist der Gehalt an C grösser, an H kleiner, als dem reinen Heptan entspricht, und dies zusammen mit dem verhältnismässig hohen spezifischen Gewicht, spricht für die Anwesenheit von Heptanaphten.

Octonaphten, C_8H_{16}.

Fraktion V, 119-127°.

Nach Beseitigung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde der dem Siedepunkte des Normal-Octans entsprechende Teil durch Fraktionieren über Natrium abgesondert. Er zeigte den Siedepunkt 123-124°, das spez. Gew. 0,7170

bei 15°, während für Normal-Octan 0,7188 bei 0° angegeben ist.

Die Elementaranalyse ergab aus

0,074 g Substanz
0,2294 g Kohlendioxyd und
0,1038 g Wasser.

	Berechnet für: C_8H_{18}	Gefunden:
C =	84,37	84,56
H =	15,63	15,58
	100,00	100,14

Durch den hohen Kohlenstoffgehalt und das für Normal-Octan etwas hohe spez. Gewicht wird für den vorliegenden Körper die Anwesenheit von Octonaphten wahrscheinlich gemacht, dessen Siedepunkt bei 119° liegt.

Zur weiteren Bestätigung dieses Schlusses wurde versucht, das Octonaphten durch fraktionierte Destillation aus der Fraktion IV, 115-123°, zu erhalten, nach sorgfältiger Reinigung derselben mit Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure, Natrium u. s. f. Bei 118-119° wurde zuletzt ein Oel erhalten, das allerdings keinen vollständig constanten Siedepunkt zeigte. Das spez. Gew. war 0,7162 bei 15°.

Bei der Verbrennung wurde erhalten aus

0,1115 g Substanz
0,3450 g Kohlendioxyd und
0,1549 g Wasser.

	Berechnet für:		Gefunden:
	C_8H_{16}	C_8H_{18}	
C =	85,71	84,37	84,39
H =	14,29	15,63	15,44
	100,00	100,00	99,83

Wie aus den beobachteten Zahlen zu ersehen ist, reicht der für Kohlenstoff gefundene Wert bei weitem nicht an den für Octonaphten berechneten heran; er ist aber fast der gleiche wie der für Normal-Octan, während doch dem Siedepunkt nach dieses nur in Gemeinschaft mit Heptan vorhanden sein kann; der Kohlenstoffgehalt eines solchen Gemisches müsste aber geringer sein als der beobachtete. Dieser Ueberschuss an Kohlenstoff und Mindergehalt an Wasserstoff ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass Octonaphten in geringer Menge vorhanden ist.

Nononaphten, C_9H_{18}.

Aus der Rohfraktion VI, 145-154°, wurde durch fraktionierte Destillation der bei 149,5-150,5° siedende Anteil abgesondert. (Normal-Nonan hat diesen Siedepunkt.)

Das sp. Gew. des Kohlenwasserstoffs war 0,7294 bei 15°, dasjenige des Nonans ist 0,7215° bei 15°.

Die Elementaranalyse ergab aus

0,0865 g Substanz
0,2685 g Kohlendioxyd und
0,1201 g Wasser.

	Berechnet für: C_9H_{20}	Gefunden:
C =	84,50	84,66
H =	15,50	15,43
	100,00	100,09

Auch hier deuten spezifisches Gewicht und die Elementaranalyse darauf hin, dass neben Normal-Nonan das Nononaphten vorhanden ist.

Dekanaphten, $C_{10}H_{20}$.

Um diesen Kohlenwasserstoff aufzufinden, wurde die Fraktion VII, 157-165°, fraktioniert, wobei sich bei 160-162° ein Oel vom sp. Gew. 0,7328 bei 15° ergab, welches nach der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung hat:

Aus 0,1205 g Substanz wurde erhalten
0,3741 g Kohlendioxyd und
0,1679 g Wasser.

	Berechnet für: $C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{22}$	Gefunden:
C =	85,71	84,51	84,67
H =	14,29	15,49	15,48
	100,00	100,00	100,15

Die beobachteten Werte lassen aus den gleichen Gründen wie bei den vorhergehenden Gliedern dieser Gruppe den Schluss zu, dass Dekanaphten einen wenn auch nicht sehr bedeutenden Bestandteil des vorliegenden Oeles ausmacht.

Es sei zum Schluss gestattet, nochmals auf die

über das Fischthran-Druckdestillat angestellten Untersuchungen in Kürze einzugehen, bezw. die in demselben aufgefundenen Körper im Zusammenhang aufzuführen:

Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe bilden den Hauptbestandteil des Oeles [1]. Der Rest von etwa 37 % besteht der Hauptsache nach aus ungesättigten Verbindungen der Aethylenreihe, während rein aromatische und hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe nur in geringer Menge vorhanden sind.

Durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurden nachgewiesen von Olefinen:

Amylen
Hexylen
Heptylen
Octylen
Nonylen.

Aus der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden nachgewiesen:

Benzol
Toluol
m-Xylol;

ausserdem noch die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudocumol wahrscheinlich gemacht.

Die Gruppe der hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe scheint vertreten zu sein durch

[1] Engler, Zur Bildg. d. Erdöles, Ber. **21**, 1816.
» Zersetzung der Fettstoffe. Ibid. **22**, 592.

Hexanaphten
Heptanaphten
Octonaphten
Nononaphten
Dekanaphten.

Alle diese Verbindungen sind in wechselnden Mengen auch in den natürlich vorkommenden Erdölen erkannt worden und machen, neben Grenzkohlenwasserstoffen, bei weitem den grössten Teil der niedrig siedenden Bestandteile derselben aus. Zieht man noch in Betracht, dass aus dem vorliegenden Druckdestillat auch Schmieröle und krystallisiertes Paraffin gewonnen worden ist [1], dass daraus ein Leuchtöl [2] hergestellt wurde, welches einem natürlichen, guten Brennpetroleum ebenbürtig war, so kann kein Zweifel mehr bestehen, dass das von Engler aus Fischthran künstlich hergestellte Druckdestillat seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach als beinahe identisch mit den natürlich vorkommenden Erdölen betrachtet werden muss.

Wo ist auf diesem Gebiete ein anderer Fall bekannt, in welchem die von vielen als einseitig und aus diesem Grunde als nicht entscheidend bezeichneten Laboratoriumsversuche in dem erzielten Endprodukte der Natur so nahe kamen wie diese Fischthrandruckdestillation ?

Sollte man auf Grund der erwiesenen Aehnlichkeit dieses « künstlichen Petroleums » mit dem

[1] Singer, Inaug. Diss. Zürich 1893.
[2] Seidner, Inaug. Diss. Karlsruhe 1889.

natürlichen Oele nicht einen berechtigten Schluss ziehen dürfen auf die Natur des Materials, aus welchem sich in der Erde das Petroleum bildete, und auf die hierbei herrschenden Bedingungen — trotz der in schier unzähliger Menge darüber aufgestellten Theorieen, von welchen die meisten rein spekulativen Charakter besitzen ?

Verhalten der Grenzkohlenwasserstoffe gegen gewöhnliche und rauchende Schwefelsäure.

In einer aus dem hiesigen Laboratorium kürzlich hervorgegangenen Arbeit hat J. Grimm [1] die Resultate von Versuchen veröffentlicht, welche er über das Verhalten der gasförmigen Methankohlenwasserstoffe gegen rauchende Schwefelsäure angestellt hat.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass ein gewisses Volumen der Gase in einer Hempelburette mit Schwefelsäure, die 12-15 % Anhydrid enthielt, je eine, zwei etc. Minuten durchgeschüttelt und die Abnahme des Volumens beobachtet wurde.

War bei mehrmaligem Schütteln die Absorption auf ein Minimum herabgegangen, so wurde das Schütteln mit frischer Säure wiederholt.

Die Resultate seiner Arbeit sind in Kürze folgende:

[1] Inaug. Diss. Basel 1897.

Methan

wurde selbst bei lange andauerndem Schütteln mit einer Säure, die 15 % Anhydrid enthielt, nicht angegriffen; es trat keine Absorption ein.,

Aethan

nahm beim Schütteln mit 12 %iger rauchender Schwefelsäure langsam an Volumen ab, etwa 2,7 Prozent in je zwei Minuten. Durch fortgesetztes Schütteln unter Säureersatz konnte das abgemessene Gasvolumen vollständig zum Verschwinden gebracht werden.

Die gleichen Resultate ergaben sich beim **Propan**, **Butan** und **Isobutan**; nur betrug die Abnahme bei zwei Minuten langem Schütteln im Mittel

bei Propan	5,8	Volumprozent
bei Butan	10,6	»
bei Isobutan	21,5	»

Beim letzteren ging die völlige Absorption schon beim blossen Stehen mit rauchender Schwefelsäure von 15 % Anhydrid vor sich.

Ein Vergleich der bei den einzelnen Gasen erhaltenen Resultate ergiebt, dass dieselben mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer leichter angegriffen werden, namentlich wenn eine verzweigte Kette vorhanden ist.

Nach diesen Ergebnissen war es von Interesse zu untersuchen, wie sich die höheren, flüssigen Homologen der erwähnten Kohlenwasserstoffe bei ähnlicher Behandlung mit Schwefelsäure verhalten würden.

Es gelangten zur Untersuchung

Normal-Pentan,
Normal-Hexan,
Aethyl-Isobutyl,
Normal-Heptan,
Aethyl-Isoamyl,
Normal-Octan,
Diisobutyl,
Normal-Nonan,
Isobutyl-Isoamyl,
Normal-Dekan und
Diisoamyl.

Von diesen Körpern wurden das Normal-Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan und Dekan aus den niedrig siedenden Teilen amerikanischen Petroleums, das von der « Deutsch-Amerikanischen Gesellschaft » in Bremen bezogen war, isoliert. Um sie daraus abzuscheiden, wurde in folgender Weise verfahren :

Aus einer grossen Menge des genannten Oeles wurden durch fraktionierte Destillation Fraktionen gewonnen, welche etwa 5-7 Grad oberhalb und unterhalb der Siedepunkte der gewünschten Kohlenwasserstoffe umfassten.

Diese Fraktionen wurden nach der von Engler angegebenen Methode[1] zuerst zwei bis drei Mal mit je 10 Volumprozent eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure geschüttelt, dann mit dem sechsten Teil der zur vollständigen Bromierung nötigen Menge

[1] Engler, Preisschrift : Das deutsche Erdöl, S. 25.

Brom am Rückflusskühler erwärmt, bis das freie Brom verschwunden war. Das Reaktionsgemisch wurde bei Pentan, Hexan und Heptan einfach abdestilliert, bei den drei höheren Homologen mit Hülfe von Wasserdampf übergetrieben. Die erhaltenen leichten Produkte wurden mit 15 %iger rauchender Schwefelsäure behandelt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natrium zwölf- bis fünfzehnmal fraktioniert.

Die anderen (sekundären) Kohlenwasserstoffe wurden nach der Würtz'schen Reaktion aus den entsprechenden Bromiden oder Jodiden durch Behandlung mit Natrium gewonnen. Die Ausbeute an reinen Produkten ist hierbei sehr mittelmässig, wenn zwei verschiedene Radikale zusammen treten, dagegen fast quantitativ, wenn gleiche Radikale sich verketten.

Von den so erhaltenen Kohlenwasserstoffen wurden je 10 Kubikcentimeter in einer ziemlich engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Burette mehrmals mit dem dreifachen Volum erstens: concentrierter Schwefelsäure, zweitens: einer Säure, die 2 % Anhydrid enthielt, drittens: einer Säure mit 5 % Anhydrid, viertens: einer Säure mit 12 % Anhydrid kräftig durchgeschüttelt.

Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, wurde bei allen Versuchen die gleiche Zeit, je 2 Minuten des Schüttelns, eingehalten. Die Buretten blieben dann jedesmal mindestens 24 Stunden stehen, um das nicht absorbierte Oel vollständig von der Säure zu trennen. Es wurde darauf geachtet, dass vor dem Ablesen Säureschicht und Oel vollkommen durchsichtig schie-

nen. Nachdem das Volum vermerkt war, wurde die Säure abgezogen und dafür frische Säure, ebenfalls das dreifache Volum des übrig gebliebenen Oeles, eingefüllt.

Die Resultate dieser Versuche sind im folgenden beschrieben :

Normal-Pentan.

Siedepunkt 36-37°, spez. Gew. bei 15° 0,6337. Beim Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure gingen in 5 verschiedenen Versuchen jedesmal etwa 0,7 Volumprozent in Lösung. Beim Schütteln mit Schwefelsäure mit einem Gehalt

von 2 % Anhydrid in 3 Versuchen jedesmal 1 %
» 5 » » in 3 Versuchen » 2 »
» 12 » » in 3 Versuchen : 8; 7,5; 7,5 »

Bei fortgesetztem Schütteln mit neuen Mengen von Säure blieb die jedesmalige Absorption gleich, nämlich 7,5 %.

Normal-Hexan.

Siedepunkt 69-70°. Spez. Gew. bei 15° 0,6631.

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 0,8 %
dto. mit 2 % Anhydrid	3	je 1,17 %
» » 5 » »	2	je 2,0 %
» » 12 » »	3	10; 10; 9 %.

Aethyl-Isobutyl.

Wurde nach Wurtz aus Aethyljodid und Iso-

butyljodid durch langes Erhitzen mit Natrium [1] hergestellt.

Sein Siedepunkt war 61,5-62,5°, das spez. Gew. bei 15° 0,6734.

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1 %
dto. mit 2 % Anhydrid	3	je 1,17 %
» » 5 » »	2	je 2 %
» » 12 » »	2	12; 12,5 %.

Normal-Heptan.

Siedepunkt 98-99°, spez. Gew. 0,6885 (15°).

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1 %
dto. mit 2 % Anhydrid	3	je 1,3 %
» » 5 » »	2	je 2,5 %
» » 12 » »	2	11; 12 %.

Aethyl-Isoamyl [2].

Aus Aethyljodid und Isoamyljodid; die Temperatur darf höchstens 25° betragen, sonst wird die Einwirkung zu heftig.

Die Bromide reagieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur heftig mit Natrium; selbst bei guter Kühlung konnte die Reaktion nicht reguliert werden, so dass ihre Anwendung sich nicht empfiehlt.

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. **44**, 275; **166**, 163.
[2] Journ. pr. Chem. **1855**, 574.

Siedepunkt 89-90,5°, spez. Gew. 0,6825 (15°).

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1,3 %
dto. mit 2 % Anhydrid	2	je 1,5 »
» » 5 » »	2	je 3,0 »
» » 12 » »	3	13; 13; 12 %.

Normal-Oktan.

Siedepunkt 125°, spez. Gew. 0,7046 (15°).

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1,3 %
dto. mit 2 % Anhydrid	2	je 1,7 »
» » 5 » »	2	je 3,0 »
» » 12 » »	2	12,5; 13,0 %.

Diisobutyl.

Aus Isobutyljodid und Natrium [1].

Siedepunkt 106-108°, spez. Gew. 0,6985 (15°).

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1,3 %
dto. mit 2 % Anhydrid	3	je 1,7 »
» » 5 » »	2	je 3,0 »
» » 12 » »	2	13,5; 13,5 %.

Normal-Nonan.

Siedepunkt 149,5-150,5°, spez. Gew. 0,7215 (15°).

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. **96**, 365.

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1,3 %
dto. mit 2 % Anhydrid	2	je 1,75 %
» » 5 » »	2	je 3,25 %
» » 12 » »	2	13,5; 13,0 %.

Isobutyl-Isoamyl [1].

Aus Isobutyljodid und Isoamyljodid.

Siedepunkt 131,5-132,5, spez. Gew. 0,7181 (15°).

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1,5 %
dto. mit 2 % Anhydrid	2	je 2,0 %
» » 5 » »	2	je 3,25 %
» » 12 » »	2	14,0; 13,0 %.

Normal-Dekan.

Dieser Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 137° zeigte das spez. Gew. 0,7345 bei 15°, in naher Uebereinstimmung mit dem von Krafft [2] bei seinem synthetisch dargestellten Dekan beobachteten Werte 0,7342 (15°); dagegen weichen die hier erhaltenen Zahlen bedeutend ab von denen, welche Pelouze und Cahours [3] bei einem aus Petroleum gewonnenen Dekan beobachteten: Siedepunkt 161°, spez. Gew. 0,757 bei 16°.

[1] J. **1855**, 575.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 1695.
[3] Beilstein I, 105. 3. Auflage.

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	3	je 1,7 %
dto. mit 2 % Anhydrid	2	je 2,0 %
» » 5 » »	2	je 3,25 %
» » 12 » »	2	14,5; 15 %.

Diisoamyl [1].

Aus Isoamyljodid und Natrium.

Siedepunkt 159-160°; spez. Gew. 0,7296 (15°).

Verwendete Säure	Anzahl der Versuche	Volumabnahme
Conc. H_2SO_4	2	je 2,0 %
dto. mit 2 % Anhydrid	2	je 2,0 %
» » 5 » »	2	je 3,75 %
» » 12 » »	2	15,5; 16,0 %.

Ein Vergleich der erhaltenen Werte ergiebt, dass die Grenzkohlenwasserstoffe um so stärker von Schwefelsäure absorbiert werden, je höher ihr Gehalt an Kohlenstoff ist. Glieder mit einer verzweigten Kette zeigen ebenfalls grössere Löslichkeit als die normalen Kohlenwasserstoffe.

Wie ersichtlich, ist die Absorption durch 12 %ige rauchende Schwefelsäure ziemlich bedeutend; ob sie aber nur eine rein physikalische Lösung ist, oder ob, wenn auch nur teilweise, die Kohlenwasserstoffe einer chemischen Veränderung unterlagen, wurde noch nicht entschieden. Es sollen diesbezügliche Versuche späterhin zur Veröffentlichung gelangen.

[1] Ber d. Deutsch. chem. Ges. **10**, 1602.

CURRICULUM VITÆ

Geboren am 6. März 1869 als Sohn des Buchhändlers Friedrich Lehmann zu Zweibrücken, Rheinpfalz, besuchte ich vom Jahre 1878 bis 1887 das dortige humanistische Gymnasium. Nach Ablegung der schriftlichen Schlussprüfung kam ich nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika und führte dort während der Jahre 1888 bis Ende 1894 für Herrn Thomas Alva Edison in Orange, N. J. selbständige praktische Arbeiten chemischer, physikalischer, geodätischer und geologischer Natur aus.

Im Oktober 1894 begann ich das Studium der Chemie in The School of Mines, Columbia College, in New-York. Dort beschäftigte ich mich während eines Semesters hauptsächlich mit Uebungen in der qualitativen Analyse und setzte dann meine Studien auf der Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe fort, wo ich von Ostern 1895 bis Ostern 1897 die vorgeschriebenen analytischen und präparativen Arbeiten beendigte und die vorliegende Arbeit ausführte. Meine Studien gelangten zum Abschluss auf der Universität Freiburg in der Schweiz.

Meine Lehrer waren

in New-York: die Herren Professoren Chandler, Ricketts u. a.

in Karlsruhe: die Herren Professoren Engler, Bunte, Lehmann, Futterer, Lindner, Dieckhoff, Scholl, Schleiermacher, Kast, Klein,

in Freiburg: die Herren Professoren A. Bistrzycki, J. von Kowalski, H. Baumhauer.

Es gereicht mir zur Freude, allen meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Freiburg, im Juli 1897.